

28.08.03

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 9月 5日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-259808

[ST.10/C]:

[JP2002-259808]

出 願 人

Applicant(s):

コニカ株式会社

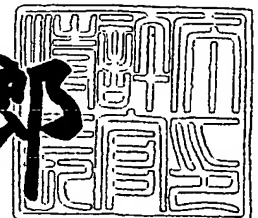


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 6月10日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3044987

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願
【整理番号】 DKT2415543
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01L 29/786
【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

【氏名】 平井 桂

【特許出願人】

【識別番号】 000001270

【氏名又は名称】 コニカ株式会社

【代表者】 岩居 文雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012265

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 有機薄膜トランジスタ及び有機薄膜トランジスタの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に、少なくともゲート電極、絶縁層、ソース電極、ドレイン電極、有機半導体層を有する有機薄膜トランジスタにおいて、

該支持体が少なくとも 1 種の樹脂から構成され、該有機半導体層が少なくとも 1 種の有機半導体材料を含み、且つ、該有機半導体材料の少なくとも 1 つの相転移温度が、前記支持体を構成する少なくとも 1 種の前記樹脂のガラス転移点以下であることを特徴とする有機薄膜トランジスタ。

【請求項 2】 少なくとも 1 種の有機半導体材料の相転移温度以上、且つ、少なくとも 1 種の樹脂のガラス転移点以下の温度 A で熱処理する工程を経て、作製されたことを特徴とする請求項 1 に記載の有機薄膜トランジスタ。

【請求項 3】 前記温度 A が 1 0 0 ℃ ～ 2 5 0 ℃ の範囲になるように調整されることを特徴とする請求項 2 に記載の有機薄膜トランジスタ。

【請求項 4】 配向性層を有し、且つ、該配向性層が有機半導体層と隣接していることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の有機薄膜トランジスタ。

【請求項 5】 少なくとも 1 種の有機半導体材料の相転移温度が、2 4 0 ℃ 以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の有機薄膜トランジスタ。

【請求項 6】 支持体を構成する少なくとも 1 種の樹脂のガラス転移点が、1 1 0 ℃ 以上であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の有機薄膜トランジスタ。

【請求項 7】 有機半導体層が、少なくとも 1 種の有機半導体材料の溶液または分散液を塗設する工程を経て形成されたことを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の有機薄膜トランジスタ。

【請求項 8】 少なくとも 1 種の有機半導体材料が、 π 共役系ポリマまたは π 共役系オリゴマであることを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の有機薄膜トランジスタ。

【請求項9】 π 共役系ポリマまたは π 共役系オリゴマとして、ポリチオフェンが用いられることを特徴とする請求項8に記載の有機薄膜トランジスタ。

【請求項10】 ポリチオフェンが、位置規則的 (regio regular) 構造を有するポリ (3-アルキルチオフェン) を含むことを特徴とする請求項9に記載の有機薄膜トランジスタ。

【請求項11】 位置規則的 (regio regular) 構造を有するポリ (3-アルキルチオフェン) の該アルキルが、炭素数6~15のアルキル基であることを特徴とする請求項10に記載の有機薄膜トランジスタ。

【請求項12】 請求項1~11に記載の有機薄膜トランジスタを製造するに当たり、有機半導体層が、少なくとも1種の有機半導体材料の溶液または分散液を塗設する工程を有することを特徴とする有機薄膜トランジスタの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機薄膜トランジスタ及び有機薄膜トランジスタの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、有機半導体を半導体チャネルとして使用する有機薄膜トランジスタが種々検討されている。有機半導体は無機半導体に比べて加工が容易であり、プラスチック支持体との親和性が高いので薄層デバイスとしての魅力がある。

【0003】

例えば、特開平9-232589号公報、同7-206599号公報には配向膜の付与により、有機半導体層のキャリア移動度が向上すると記載されている。

【0004】

また、国際公開第00/79617号パンフレットでは、半導体ポリマを液晶相温度以上に加熱した際の液晶性と隣接する配向膜を利用することにより有機半導体の配向処理を行い、有機半導体チャネルの移動度を向上する技術が示されている。

【0005】

しかしながら、前記公報に記載の半導体ポリマの液晶相転移を行わせるための温度条件としては、250℃以上の高温条件が必要であり、その為、支持体としては、ポリイミドフィルムのような着色のある耐熱性フィルムや、ガラス基体のような高温耐性のある材料を用いなければならないという制約があり、更に、別の問題点としては、いずれも隣接する配向膜の形成工程が必要で、半導体素子の構成が複雑になるということがあった。

【0006】

また、特開2000-260999号公報には半導体チャネルとして有機／無機混成材料を使用する改良型FET構造を提供することが記載されている。具体的には、自己組織化（自己アセンブルともいう）により、無機の半導体材料と有機の半導体材料とがハイブリッド化された、キャリア（電子または正孔）移動度の高い半導体が提案されているが、実際に半導体材料を作製するには複雑な工程を設けなければならないという問題点があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、キャリア（電子または正孔）の移動度が高く、また、汎用のプラスチック、透明な樹脂等を支持体として利用可能な有機薄膜トランジスタ及び有機薄膜トランジスタの製造方法を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、上記の構成1～12により達成された。

【0009】

1. 支持体上に、少なくともゲート電極、絶縁層、ソース電極、ドレイン電極、有機半導体層を有する有機薄膜トランジスタにおいて、

該支持体が少なくとも1種の樹脂から構成され、該有機半導体層が少なくとも1種の有機半導体材料を含み、且つ、該有機半導体材料の少なくとも1つの相転移温度が、前記支持体を構成する少なくとも1種の前記樹脂のガラス転移点以下であることを特徴とする有機薄膜トランジスタ。

【0010】

2. 少なくとも1種の有機半導体材料の相転移温度以上、且つ、少なくとも1種の樹脂のガラス転移点以下の温度Aで熱処理する工程を経て、作製されたことを特徴とする前記1に記載の有機薄膜トランジスタ。

【0011】

3. 前記温度Aが100℃～250℃の範囲になるように調整されることを特徴とする前記2に記載の有機薄膜トランジスタ。

【0012】

4. 配向性層を有し、且つ、該配向性層が有機半導体層と隣接していることを特徴とする前記1～3のいずれか1項に記載の有機薄膜トランジスタ。

【0013】

5. 少なくとも1種の有機半導体材料の相転移温度が、240℃以下であることを特徴とする前記1～4のいずれか1項に記載の有機薄膜トランジスタ。

【0014】

6. 支持体を構成する少なくとも1種の樹脂のガラス転移点が、110℃以上であることを特徴とする前記1～5のいずれか1項に記載の有機薄膜トランジスタ。

【0015】

7. 有機半導体層が、少なくとも1種の有機半導体材料の溶液または分散液を塗設する工程を経て形成されたことを特徴とする前記1～6のいずれか1項に記載の有機薄膜トランジスタ。

【0016】

8. 少なくとも1種の有機半導体材料が、 π 共役系ポリマまたは π 共役系オリゴマであることを特徴とする前記1～7のいずれか1項に記載の有機薄膜トランジスタ。

【0017】

9. π 共役系ポリマまたは π 共役系オリゴマとして、ポリチオフエンが用いられることを特徴とする前記8に記載の有機薄膜トランジスタ。

【0018】

10. ポリチオフェンが、位置規則的 (regio regular) 構造を有するポリ (3-アルキルチオフェン) を含むことを特徴とする前記9に記載の有機薄膜トランジスタ。

【0019】

11. 位置規則的 (regio regular) 構造を有するポリ (3-アルキルチオフェン) の該アルキルが、炭素数6~15のアルキル基であることを特徴とする前記10に記載の有機薄膜トランジスタ。

【0020】

12. 前記1~11に記載の有機薄膜トランジスタを製造するに当たり、有機半導体層が、少なくとも1種の有機半導体材料の溶液または分散液を塗設する工程を有することを特徴とする有機薄膜トランジスタの製造方法。

【0021】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明者等は、上記の問題点を種々検討した結果、請求項1に記載のように、支持体上に、少なくともゲート電極、絶縁層、ソース電極、ドレイン電極、有機半導体層を有する有機薄膜トランジスタにおいて、該支持体が少なくとも1種の樹脂から構成され、該有機半導体層が少なくとも1種の半導体材料を含み、且つ、該半導体材料の少なくとも1つの相転移温度が、前記支持体を構成する少なくとも1種の前記樹脂の軟化点以下になるように調整することにより、キャリア（電子または正孔）の移動度が高く、また、支持体として、汎用のプラスチック、透明な樹脂等が利用可能な有機薄膜トランジスタ及び有機薄膜トランジスタの製造方法を提供できることを見出した。

【0022】

《有機半導体材料（有機半導体化合物ともいう）》

本発明に係る有機半導体材料について説明する。

【0023】

本発明において有機半導体材料としては、以下に記載の公知の π 共役系ポリマーないしはオリゴマーが好ましく用いられる。

【0024】

(π 共役系ポリマ)

π 共役系ポリマとしては、例えば、ポリピロール、ポリ (N-置換ピロール)、ポリ (3-置換ピロール)、ポリ (3, 4-二置換ピロール) などのポリピロール類、ポリチオフェン、ポリ (3-置換チオフェン)、ポリ (3, 4-二置換チオフェン)、ポリベンゾチオフェンなどのポリチオフェン類、ポリイソチアナフテンなどのポリイソチアナフテン類、ポリチェニレンビニレンなどのポリチェニレンビニレン類、ポリ (p-フェニレンビニレン) などのポリ (p-フェニレンビニレン) 類、ポリアニリン、ポリ (N-置換アニリン)、ポリ (3-置換アニリン)、ポリ (2, 3-置換アニリン) などのポリアニリン類、ポリアセチレンなどのポリアセチレン類、ポリジアセチレンなどのポリジアセチレン類、ポリアズレンなどのポリアズレン類、ポリピレンなどのポリピレン類、ポリカルバゾール、ポリ (N-置換カルバゾール) などのポリカルバゾール類、ポリセレノフェンなどのポリセレノフェン類、ポリフラン、ポリベンゾフランなどのポリフラン類、ポリ (p-フェニレン) などのポリ (p-フェニレン) 類、ポリインドールなどのポリインドール類、ポリピリダジンなどのポリピリダジン類、ナフタセン、ペンタセン、ヘキサセン、ヘプタセン、ジベンゾペンタセン、テトラベンゾペンタセン、ピレン、ジベンゾピレン、クリセン、ペリレン、コロネン、テリレン、オバレン、クオテリレン、サーカムアントラセンなどのポリアセン類およびポリアセン類の炭素の一部をN、S、Oなどの原子、カルボニル基などの官能基に置換した誘導体 (トリフェノジオキサジン、トリフェノジチアジン、ヘキサセン-6, 15-キノンなど)、ポリビニルカルバゾール、ポリフェニレンスルフィド、ポリピニレンスルフィドなどのポリマや特開平11-195790に記載された多環縮合体などを用いることができる。

【0025】

(π 共役系オリゴマ)

本発明では、上記のポリマと同じ繰返し単位を有する例えば、チオフェン6量体であるα-セクシチオフェンα, ω-ジヘキシル-α-セクシチオフェン、α, ω-ジヘキシル-α-キンケチオフェン、α, ω-ビス (3-ブトキシプロピル)-α-セクシチオフェン、スチリルベンゼン誘導体などのオリゴマーも好適

に用いることができる。さらに銅フタロシアニンや特開平 1 1 - 2 5 1 6 0 1 号公報に記載のフッ素置換銅フタロシアニンなどの金属フタロシアニン類、ナフタレン 1, 4, 5, 8 - テトラカルボン酸ジイミド、N, N' - ビス (4 - トリフルオロメチルベンジル) ナフタレン 1, 4, 5, 8 - テトラカルボン酸ジイミドとともに、N, N' - ビス (1 H, 1 H - ペルフルオロオクチル)、N, N' - ビス (1 H, 1 H - ペルフルオロプロチル) 及び N, N' - ジオクチルナフタレン 1, 4, 5, 8 - テトラカルボン酸ジイミド誘導体、ナフタレン 2, 3, 6, 7 - テトラカルボン酸ジイミドなどのナフタレンテトラカルボン酸ジイミド類、及びアントラセン 2, 3, 6, 7 - テトラカルボン酸ジイミドなどのアントラセンテトラカルボン酸ジイミド類などの縮合環テトラカルボン酸ジイミド類、C 6 0、C 7 0、C 7 6、C 7 8、C 8 4 等のフラーレン類、SWNT などのカーボンナノチューブ、メロシアニン色素類、ヘミシアニン色素類などの色素などがあげられる。その他の有機半導体材料としては、テトラチアフルバレン (TTF) - テトラシアノキノジメタン (TCNQ) 錯体、ビスエチレンテトラチアフルバレン (BEDTTTF) - 過塩素酸錯体、BEDTTTF - ヨウ素錯体、TCNQ - ヨウ素錯体、などの有機分子錯体も用いることができる。さらにポリシラン、ポリゲルマンなどの σ 共役系ポリマや特開 2 0 0 0 - 2 6 0 9 9 9 号公報に記載の有機・無機混成材料も用いることができる。

【0026】

前記 π 共役系ポリマ、 π 共役系オリゴマの中でも、チオフェン、ビニレン、チエニレンビニレン、フェニレンビニレン、p - フェニレン、これらの置換体又はこれらの 2 種以上を繰返し単位とし、かつ該繰返し単位の数 (n) が 2 ~ 1 5 であるオリゴマーもしくは該繰返し単位の数 (n) が 2 0 以上であるポリマ、ペンタセンなどの縮合多環芳香族化合物よりなる群から選ばれた少なくとも一種が好ましい。また、繰返し単位のうち少なくとも 1 箇所に、例えば C 4 ~ C 1 5 のアルキル基などの置換基を付加し、立体的な規則構造を有する材料が好ましい。

【0027】

上記の立体的な規則構造をポリマやオリゴマに適切に付与する観点から、アルキル基などの置換基の付加は、有機半導体材料の有機溶媒への溶解性を高め、有

機半導体層を形成したときのポリマの高次構造に規則性付与に効果がある。

【0028】

(チオフェン構造を有する π 共役系ポリマ、 π 共役系オリゴマ)

上記の π 共役系材料の中でも、最も好ましいものはチオフェン環の連鎖構造を有するポリマまたはオリゴマが好ましく、更に好ましく用いられるのは、3-置換チオフェン環を繰り返し単位として有するポリマまたはオリゴマであり、特に好ましいのは、3-アルキル置換チオフェン環を繰り返し単位として有するポリマまたはオリゴマである。

【0029】

(3-アルキル置換チオフェンのアルキル基)

本発明の有機薄膜トランジスタの製造方法(薄膜の作製方法である)については、後述するが、有機半導体材料を含む塗布液を調製後、前記塗布液を塗布することにより作製される方法が生産性向上、薄膜作製を精密に制御可能であるという観点から好ましく用いられるが、その場合、塗布液の調製に用いる各種有機溶媒等への溶解性向上、且つ、製膜後の半導体材料のチオフェン環繰り返し単位が特定の位置規則性を示すように製膜する観点から、上記の3-アルキルチオフェン環のアルキル基としては、炭素原子数4~15の直鎖のアルキル基が好ましく、更に、後述する有機半導体層中の有機半導体材料の液晶層への転移温度を240℃以下に調整し、汎用の樹脂を支持体に使用可能にするためには、炭素原子数が6以上の直鎖のアルキル基が好ましく、特に好ましくは、直鎖の炭素原子数8~12のアルキル基である。

【0030】

(位置規則的ポリ(3-アルキルチオフェン))

本発明に係るポリチオフェンとしては、3-アルキル置換チオフェン環を繰り返し単位(シーケンスともいう)を有するポリチオフェンが好ましく用いられるが、上記の3-アルキル置換ポリチオフェンの中でも特に好ましく用いられるのは、位置規則的(regio regular)ポリ(3-アルキルチオフェン)である。

【0031】

また、本発明に用いられるポリチオフェンとしては、特開平10-190001号公報、Nature、41巻、p685(1999)、Appl. Phys. Lett. 69巻、p4108(1996)等に記載の化合物等を用いることも出来る。

【0032】

(ポリチオフェンの分子量)

本発明に係るポリチオフェンの重量平均分子量としては、500～5000000の範囲にあるものが好ましく、更に好ましくは、1000～1000000の範囲である。

【0033】

《有機半導体材料の相転移温度(T℃)》

本発明の有機薄膜トランジスタが、本発明に記載の効果、即ち、キャリア(電子または正孔)の移動度が高く、また、汎用のプラスチック、透明な樹脂等を支持体として利用可能な有機薄膜トランジスタを得るためには、上記の有機半導体材料の少なくとも1種の相転移温度(℃)が、後述する支持体を構成する少なくとも1種の樹脂のガラス転移点(℃)以下であることが必須要件である。

【0034】

ここで、有機半導体材料の相転移温度とは、融点、軟化点、二次転移温度(例えば、ガラス転移温度等)、液晶相への転移温度等が挙げられる。

【0035】

中でも、有機半導体材料の融点、液晶相への転移温度等が支持体を構成する少なくとも1つの樹脂のガラス転移点(℃)以下であることが好ましい。

【0036】

上記の融点の測定については、市販の自動融点測定装置、液晶相の転移温度については、これも市販の示差走査熱量計(DSC)、偏光顕微鏡観察(POM)等により相転移挙動をまた、高次構造については、X線回折(XRD)を用いて、分子構造と液晶性、並びに結晶性の関係について検討することが出来る。

【0037】

《有機半導体層(有機薄膜ともいう)の作製方法》

本発明に係る有機半導体層（有機薄膜）の作製方法としては、真空蒸着法、分子線エピタキシャル成長法、イオンクラスタービーム法、低エネルギーイオンビーム法、イオンプレーティング法、CVD（Chemical Vapor Deposition）法、スパッタリング法、プラズマ重合法、電解重合法、化学重合法、スプレーコート法、スピncコート法、ブレードコート法、ディップコート法、キャスト法、ロールコート法、バーコート法、ダイコート法、インクジェット法及びLB法等が挙げられ、材料に応じて使用できる。

【0038】

ただし、上記の中で生産性向上の観点から、有機半導体材料を適当な有機溶媒に溶解し、調製した溶液をもちいて簡単かつ精密に薄膜が形成できるスピncコート法、ブレードコート法、ディップコート法、ロールコート法、バーコート法、ダイコート法、インクジェット法等が好ましい有機半導体層の作製方法としてあげられる。

【0039】

有機半導体層を形成した後、加熱処理することが好ましい。有機半導体材料の相転移温度、好ましくは融点以上に加熱し半導体材料を相転移させた後、冷却固化させることで、半導体層を形成する。冷却固化に際し、5℃/秒以下、好ましくは0.1℃/秒～1.0℃/秒の速度で徐冷することが好ましい。徐冷により有機半導体層におけるキャリアの電界効果移動度が向上する効果が得られる。また、支持体のガラス転移点为本発明の条件に設定されることで、移動度がさらに向上するという予想外の効果が得られた。

【0040】

（有機半導体層の膜厚）

これら有機半導体からなる薄膜の膜厚としては、特に制限はないが、得られたトランジスタの特性は、有機半導体からなる活性層の膜厚に大きく左右される場合が多く、その膜厚は、有機半導体により異なるが、一般に1 μ m以下が好ましく、特に好ましくは10 nm～300 nmの範囲である。

【0041】

《支持体》

本発明に係る支持体について説明する。

【0042】

本発明の有機薄膜トランジスタの材料設計にあたり、支持体を構成する少なくとも1つの樹脂のガラス転移点（ $S(^{\circ}\text{C})$ ）が、上記の有機半導体材料の少なくとも1種の相転移温度（ $T(^{\circ}\text{C})$ ）以上になるように樹脂材料を選択することが本発明の効果をを得るための必須要件である。即ち、 $S(^{\circ}\text{C}) \geq T(^{\circ}\text{C})$ という関係式である。

【0043】

有機半導体材料の相転移温度と樹脂のガラス転移点との関係は、相対的なものであるため、上記の関係式を満たす範囲であれば、支持体を構成する樹脂としては、汎用の樹脂を用いることができる。

【0044】

支持体はガラスやフレキシブルな樹脂製シートで構成され、例えばプラスチックフィルムをシートとして用いることができる。前記プラスチックフィルムとしては、従来公知である、例えばポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）等のポリエステル類、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンビニルアルコール、シンジオタクティックポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、セロファン、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリエーテルイミド（PEI）、ポリエーテルエーテルケトン、ポリスルホン（PSF）、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、ポリイミド、ポリアミド、ポリカーボネート（PC）、ノルボルネン（シクロオレフィン）樹脂、ポリメチルペンテン、フッ素樹脂、ナイロン、ポリメチルメタクリレート、アクリル或いはポリアリレート類、セルローストリアセテート（TAC）、セルロースジアセテート、セルロースアセテートプロピオネート（CAP）、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートフタレート、セルロースナイトレート等のセルロースエステル類又はそれらの誘導体、等からなるフィルム等が挙げられる。

【0045】

これらのうち好ましいのは、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリエーテル

イミド（PEI）、ポリエーテルエーテルケトン、ポリスルホン（PSF）、ノボルネン樹脂、耐熱性ポリカーボネート、セルローストリアセテート（TAC）、セルロースジアセテート（DAC）、セルロースアセテートプロピオネート（CAP）、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートフタレート、セルロースナイトレート等のセルロースエステル類である。

【0046】

これらのフィルムは公知の表面処理、表面コートを行うことができる。例えば酸化ケイ素と酸化アルミニウムの共蒸着膜や、大気圧プラズマ法等による酸化ケイ素と酸化アルミニウムなどの金属酸化物の混合膜あるいは多層複合膜を、ガスバリア層として形成させても良い。またアルミニウムなどの金属薄膜を蒸着したフィルム等をラミネートして複合フィルムを用いてもよいし、フィルム中に金属酸化物微粒子を含有させてもよい。

【0047】

このように、プラスチックフィルムを用いることで、ガラス基板を用いる場合に比べて軽量化を図ることができ、可搬性を高めることができるとともに、衝撃に対する耐性を向上できる。

【0048】

ここで、支持体を構成する樹脂のガラス転移点は、示差走査熱量計（DSC）、動的粘弾性測定装置を用いて求めることができる。

【0049】

本発明に用いられるポリマーのガラス転移点は、110℃が好ましく、更に好ましくは、150℃以上である。

【0050】

《配向性層（配向膜ともいう）》

本発明に係る配向性層について説明する。

【0051】

本発明の有機薄膜トランジスタを構成する有機半導体層に含まれる有機半導体材料が液晶性を有する場合には、請求項4に記載のように、有機半導体層に隣接して、液晶性を示す有機半導体材料に特定の配向を付与する機能をもつ配向性層

を有することが好ましい。

【0052】

本発明に係る配向性層（配向膜）としては、液晶ディスプレイなどに用いられる公知の技術、例えば、特開平9-194725号公報、同9-258229号公報に記載される技術を適用することができる。配向性層（配向膜）を作製する為の材料としては、ポリイミド、ペルフルオロポリマー、液晶ポリマー等が用いられ、膜形成後にラビング処理を行うことが好ましい。米国特許第5,468,519号明細書等に記載された電磁場中で配向させる方法を利用してもよい。

【0053】

本発明では、光配向させた配向性層（配向膜）が好ましく、例えば、特開平8-286180号公報、同8-313910号公報、同9-80440号公報等に記載されたような配向性層（配向膜）等が挙げられる。

【0054】

配向性層（配向膜）の膜厚としては、1nm～5 μ mの範囲が好ましく、更に好ましくは、5nm～100nmの範囲である。

【0055】

（添加剤）

本発明においては、有機半導体層には、例えば、アクリル酸、アセトアミド、ジメチルアミノ基、シアノ基、カルボキシル基、ニトロ基などの官能基を有する材料や、ベンゾキノン誘導体、テトラシアノエチレンおよびテトラシアノキノジメタンやそれらの誘導体などのように電子を受容するアクセプターとなる材料や、たとえばアミノ基、トリフェニル基、アルキル基、水酸基、アルコキシ基、フェニル基などの官能基を有する材料、フェニレンジアミンなどの置換アミン類、アントラセン、ベンゾアントラセン、置換ベンゾアントラセン類、ピレン、置換ピレン、カルバゾールおよびその誘導体、テトラチアフルバレンとその誘導体などのように電子の供与体であるドナーとなるような材料を含有させ、いわゆるドーピング処理を施してもよい。

【0056】

前記ドーピングとは電子授与性分子（アクセプター）または電子供与性分子（

ドナー) をドーパントとして該薄膜に導入することを意味する。従って、ドーピングが施された薄膜は、前記の縮合多環芳香族化合物とドーパントを含有する薄膜である。本発明に用いるドーパントとしてアクセプター、ドナーのいずれも使用可能である。このアクセプターとして C_{12} 、 Br_2 、 I_2 、 ICl 、 ICl_3 、 IBr 、 IF などのハロゲン、 PF_5 、 AsF_5 、 SbF_5 、 BF_3 、 BCl_3 、 BBr_3 、 SO_3 などのルイス酸、 HF 、 HCl 、 HNO_3 、 H_2SO_4 、 $HClO_4$ 、 FSO_3H 、 $ClSO_3H$ 、 CF_3SO_3H などのプロトン酸、酢酸、蟻酸、アミノ酸などの有機酸、 $FeCl_3$ 、 $FeOCl$ 、 $TiCl_4$ 、 $ZrCl_4$ 、 $HfCl_4$ 、 NbF_5 、 $NbCl_5$ 、 $TaCl_5$ 、 $MoCl_5$ 、 WF_5 、 WCl_6 、 UF_6 、 $LnCl_3$ ($Ln = La, Ce, Nd, Pr$, などのランタノイドと Y) などの遷移金属化合物、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_5^- 、 SbF_6^- 、 BF_4^- 、スルホン酸アニオンなどの電解質アニオンなどを挙げることができる。またドナーとしては、 Li 、 Na 、 K 、 Rb 、 Cs などのアルカリ金属、 Ca 、 Sr 、 Ba などのアルカリ土類金属、 Y 、 La 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Yb などの希土類金属、アンモニウムイオン、 R_4P^+ 、 R_4As^+ 、 R_3S^+ (各 R はアルキル基、アリール基等を表す。)、アセチルコリンなどをあげることができる。これらのドーパントのドーピングの方法として予め有機半導体の薄膜を作製しておき、ドーパントを後で導入する方法、有機半導体の薄膜作製時にドーパントを導入する方法のいずれも使用可能である。前者の方法のドーピングとして、ガス状態のドーパントを用いる気相ドーピング、溶液あるいは液体のドーパントを該薄膜に接触させてドーピングする液相ドーピング、個体状態のドーパントを該薄膜に接触させてドーパントを拡散ドーピングする固相ドーピングの方法をあげることができる。また液相ドーピングにおいては電解を施すことによってドーピングの効率を調整することができる。後者の方法では、有機半導体材料とドーパントの混合溶液あるいは分散液を同時に塗布、乾燥してもよい。たとえば真空蒸着法を用いる場合、有機半導体材料とともにドーパントを共蒸着することによりドーパントを導入することができる。またスパッタリング法で薄膜を作製する場合、有機半導体材料とドーパントの二元ターゲットを用いてスパッタリングして薄膜中にドーパントを導入させることができ

る。さらに他の方法として、電気化学的ドーピング、光開始ドーピング等の化学的ドーピングおよび例えば刊行物〔工業材料、34巻、第4号、55頁、1986年〕に示されたイオン注入法等の物理的ドーピングの何れも使用可能である。

【0057】

《電極》

本発明の有機薄膜トランジスタの構成に用いられる、電極としてはゲート電極、ソース電極、ドレイン電極について説明する。ゲート電極、ソース電極、ドレイン電極としては、有機薄膜トランジスタとして公知の素材を適用できる。具体的には、白金、金、銀、ニッケル、クロム、銅、鉄、錫、アンチモン鉛、タンタル、インジウム、パラジウム、テルル、レニウム、イリジウム、アルミニウム、ルテニウム、ゲルマニウム、モリブデン、タンゲステン、酸化スズ・アンチモン、酸化インジウム・スズ（ITO）、フッ素ドーパ酸化亜鉛、亜鉛、炭素、グラファイト、グラッシーカーボン、銀ペーストおよびカーボンペースト、リチウム、ベリリウム、ナトリウム、マグネシウム、カリウム、カルシウム、スカンジウム、チタン、マンガン、ジルコニウム、ガリウム、ニオブ、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、アルミニウム、マグネシウム／銅混合物、マグネシウム／銀混合物、マグネシウム／アルミニウム混合物、マグネシウム／インジウム混合物、アルミニウム／酸化アルミニウム混合物、リチウム／アルミニウム混合物等が用いられるが、特に、白金、金、銀、銅、アルミニウム、インジウム、ITOおよび炭素が好ましい。あるいはドーピング等で導電率を向上させた公知の導電性ポリマー、例えば導電性ポリアニリン、導電性ポリピロール、導電性ポリチオフェン、ポリエチレンジオキシチオフェンとポリスチレンスルホン酸の錯体なども好適に用いられる。ソース電極、ドレイン電極は、中でも半導体層との接触面において電気抵抗が少ないものが好ましい。

【0058】

電極の形成方法としては、上記を原料として蒸着やスパッタリング等の方法を用いて形成した導電性薄膜を、公知のフォトリソグラフ法やリフトオフ法を用いて電極形成する方法、アルミニウムや銅などの金属箔上に熱転写、インクジェット等によるレジストを用いてエッチングする方法がある。また導電性ポリマーの

溶液あるいは分散液、導電性微粒子分散液を直接インクジェットによりパターンニングしてもよいし、塗工膜からリソグラフやレーザーアブレーションなどにより形成してもよい。さらに導電性ポリマーや導電性微粒子を含むインク、導電性ペーストなどを凸版、凹版、平版、スクリーン印刷などの印刷法でパターンニングする方法も用いることができる。又、TFTシート作製の場合は、信号線、走査線、表示電極を設けるが、上記素材、形成方法が適用できる。

【0059】

上記の導電性微粒子作製に用いられる、微粒子としては、金属、無機酸化物、無機窒化物、ポリマー等の微粒子が用いられるが、好ましくは金属微粒子である。本発明の金属微粒子の金属としては、白金、金、銀、ニッケル、クロム、銅、鉄、錫、タンタル、インジウム、コバルト、パラジウム、テルル、レニウム、イリジウム、アルミニウム、ルテニウム、ゲルマニウム、モリブデン、タングステン、亜鉛、等を用いることができる。特に、仕事関数が4.5 eV以上の白金、金、銀、銅、コバルト、クロム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、モリブデン、タングステンが好ましい。

【0060】

このような金属微粒子の製造方法として、ガス中蒸発法、スパッタリング法、金属蒸気合成法などの物理的生成法や、コロイド法、共沈法などの、液相で金属イオンを還元して金属微粒子を生成する化学的生成法があげられるが、好ましくは、特開平11-76800号公報、特開平11-80647号公報、特開2000-239853号公報などに示されたコロイド法、特開2001-254185号公報、同2001-53028号公報、同2001-35814号公報、同2001-35255号公報、同2000-124157号公報、同2000-123634号公報等に記載されたガス中蒸発法により製造された分散物である。

【0061】

《絶縁層（ゲート絶縁層ともいう）》

本発明の有機薄膜トランジスタに用いられる絶縁層（ゲート絶縁層）について説明する。ゲート絶縁層としては種々の絶縁膜を用いることができる。特に、比

誘電率の高い無機酸化物皮膜が好ましい。無機酸化物としては、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化タンタル、酸化チタン、酸化スズ、酸化バナジウム、チタン酸バリウムストロンチウム、ジルコニウム酸チタン酸バリウム、ジルコニウム酸チタン酸鉛、チタン酸鉛ランタン、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム、フッ化バリウムマグネシウム、チタン酸ビスマス、チタン酸ストロンチウムビスマス、タンタル酸ストロンチウムビスマス、タンタル酸ニオブ酸ビスマス、トリオキサイドイットリウムなどがあげられる。それらのうち好ましいのは、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化タンタル、酸化チタンである。窒化ケイ素、窒化アルミニウムなどの無機窒化物も好適に用いることができる。

【0062】

上記皮膜の形成方法としては、真空蒸着法、分子線エピタキシャル成長法、イオンクラスタービーム法、低エネルギーイオンビーム法、イオンプレーティング法、CVD法、スパッタリング法、大気圧プラズマ法などのドライプロセスや、スプレーコート法、スピンコート法、ブレードコート法、ディップコート法、キャスト法、ロールコート法、バーコート法、ダイコート法などの塗布による方法、印刷やインクジェットなどのパターニングによる方法などのウェットプロセスがあげられ、材料に応じて使用できる。ウェットプロセスは、無機酸化物の微粒子を、任意の有機溶剤あるいは水に必要なに応じて界面活性剤などの分散補助剤を用いて分散した液を塗布、乾燥する方法や、酸化物前駆体、例えばアルコキシド体の溶液を塗布、乾燥する、いわゆるゾルゲル法が用いられる。これらのうち好ましいのは、大気圧プラズマ法とゾルゲル法である。

【0063】

大気圧下でのプラズマ製膜処理による絶縁膜の形成方法については以下のように説明される。上記大気圧下でのプラズマ製膜処理とは、大気圧または大気圧近傍の圧力で放電し、反応性ガスをプラズマ励起し、基材上に薄膜を形成する処理を指し、その方法については特開平11-133205号公報、特開2000-185362、特開平11-61406号公報、特開2000-147209、同2000-121804等に記載されている。これによって高機能性の薄膜を生産性高く形成することができる。

【0064】

又、有機化合物皮膜としては、ポリイミド、ポリアミド、ポリエステル、ポリアクリレート、光ラジカル重合系、光カチオン重合系の光硬化性樹脂、あるいはアクリロニトリル成分を含有する共重合体、ポリビニルフェノール、ポリビニルアルコール、ノボラック樹脂、およびシアノエチルプルラン、ポリマー体、エラストマー体を含むホスファゼン化合物、等を用いることもできる。

【0065】

有機化合物皮膜の形成法としては、前記ウェットプロセスが好ましい。無機酸化物皮膜と有機酸化物皮膜は積層して併用することができる。又、これら絶縁膜の膜厚としては、一般に50nm～3μm、好ましくは100nm～1μmである。

【0066】

【発明の実施の形態】

《有機薄膜トランジスタの層構成》

以下に、本発明の有機薄膜トランジスタの一態様を図1(a)～(f)により詳細に説明する。ここで、図1(a)～(f)は、各々本発明の有機薄膜トランジスタの概略断面図を表す。

【0067】

図1(a)は、支持体6上に金属箔等により作製されたソース電極2、ドレイン電極3を各々形成し、両電極間に有機半導体材料を含む有機半導体層1を形成し、その上に絶縁層5を形成し、更にその上にゲート電極4を形成して有機薄膜トランジスタを形成したものである。

【0068】

図1(b)は、有機半導体層1を、上記の図1(a)では電極間に形成したものを、コート法等を用いてソース電極2、ドレイン電極3及び、支持体6の表面全体を覆うように形成した一態様を表す。

【0069】

図1(c)は、支持体6上に予めコート法等を用いて、有機半導体層1を形成し、その後、ソース電極2、ドレイン電極3、絶縁層5、ゲート電極4を順次形

成したものを表す。

【0070】

図1(d)は、支持体6上にゲート電極4を金属箔等を用いて形成した後、絶縁層5を形成し、その上に金属箔等で、ソース電極2およびドレイン電極3を、各々形成し、該電極間に有機半導体材料を含む有機半導体層1を形成する。

【0071】

本発明においては、その他、図1(e)、図1(f)等に応示するような態様を各々取ることにもできる。

【0072】

【実施例】

以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0073】

実施例1

下記のようにして、有機薄膜トランジスタ1~11を作製した。

【0074】

《有機薄膜トランジスタ1の作製》

下記に記載のようにして、本発明の有機薄膜トランジスタ1を作製した。

【0075】

支持体として、厚さ100 μ mのPESフィルム（住友ベークライト製FS-1300、DSCによるガラス転移点の測定ピークは228℃であった）上に、スパッタ法により、厚さ300nm、幅300 μ mのアルミニウム皮膜を成膜し、ゲート電極材料とした。

【0076】

次に、30質量%硫酸水溶液中で、2分間、30Vの低電圧電源から供給される直流を用いて、陽極酸化皮膜の厚さが120nmになるように陽極酸化処理を行った。さらに、1気圧、100℃の飽和した蒸気チャンバーの中で、蒸気封孔処理を施した後、ポリイミド5211（日産化学製）の溶液を、アプリケーションナーを用いて塗設し、厚さ50nmのポリイミド薄膜を形成した。

【0077】

ポリイミド薄膜の表面を布でこすり配向させた後、マスクを用いて金を蒸着し、ソース電極、ドレイン電極を形成した。幅 $100\mu\text{m}$ 、厚さ 100nm のソース、ドレイン電極は、先のゲート電極に直交するよう配置した。

【0078】

次に、ZnおよびNiの含有量が 10ppm 以下になるよう良く精製した、ポリ(3-オクチルチオフェン)のregio. regular体(Rieke Metals, Inc製、DSCによる融点の測定値は 192°C)のクロロホルム溶液を調製した。この溶液を、 N_2 ガス置換雰囲気中で、ピエゾ型のインクジェットを用いてソース電極およびドレイン電極の間に吐出し、室温で乾燥させた後、 50°C 、30分間の熱処理を施した。このとき、チャネル部分におけるポリ(3-オクチルチオフェン)の膜厚は 100nm であった。

【0079】

以上の方法により、チャネル幅(W) $=0.3\text{mm}$ 、チャネル長(L) $=20\mu\text{m}$ の有機薄膜トランジスタ1を得た。

【0080】

この有機薄膜トランジスタは、pチャネルのエンハンスメント型FETの良好な動作特性を示した。公知の方法により、静特性の飽和領域から移動度を算出すると $2 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ であった。

【0081】

《有機薄膜トランジスタ2の作製》

有機薄膜トランジスタ1の作製において、有機薄膜トランジスタ(素子ともいう)をフィルムごと、 N_2 ガス置換雰囲気中でポリ(3-オクチルチオフェン)の融点まで加熱し融解させた後、 $-1^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ の速度で室温まで冷却して、有機薄膜トランジスタ2を得た。この処理を表1では、熱処理として示す。

【0082】

pチャネルのエンハンスメント型FETの良好な動作特性を示し、移動度は $1 \times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ であった。

【0083】

《有機薄膜トランジスタ3の作製》

有機薄膜トランジスタ 2 の作製において、厚さ $100\text{ }\mu\text{m}$ のポリエーテルイミド (PEI) フィルム (住友ベークライト製 FS-1400) を用いた以外は同様にして、素子を作製し、有機薄膜トランジスタ 3 を得た。

【0084】

また、上記フィルムの DSC によるガラス転移点の測定ピークは 219°C であった。

【0085】

《有機薄膜トランジスタ 4、5 の作製》

有機薄膜トランジスタ 2 の作製において、支持体として、市販のセルロースジアセテート (DAC) (ガラス転移点: 200°C)、ポリスルホン (PSF) (住友ベークライト製、FS-1200) (ガラス転移点: 190°C) を各々用いた以外は同様にして、有機薄膜トランジスタ 4、5 を各々作製した。

【0086】

移動度の評価は、有機薄膜トランジスタ 1 の評価と同様に行った。

《有機薄膜トランジスタ 6 の作製》

有機薄膜トランジスタ 2 の作製において、支持体として、市販の ARTON (JSR (株) 製) (ガラス転移点: 171°C) を用いた以外は同様にして、有機薄膜トランジスタ 6 を作製した。

【0087】

移動度の評価は、有機薄膜トランジスタ 1 の評価と同様に行った。

《有機薄膜トランジスタ 7、8 及び 9 の作製》

有機薄膜トランジスタ 2 の作製において、有機半導体として、ポリ (3-オクチルチオフェン) の代わりに、ポリ (3-ヘプチルチオフェン) の regular 体を用い、支持体として、市販の PES (ポリエーテルスルホン)、PEI (ポリエーテルイミド)、DAC (ジアセチルセルロース) を各々用いた以外は同様にして、有機薄膜トランジスタ 7、8、9 を各々作製した。

【0088】

移動度の評価は、有機薄膜トランジスタ 1 の評価と同様に行った。

《有機薄膜トランジスタ 10、11 の作製》

有機薄膜トランジスタ 2 の作製において、有機半導体として、ポリ（3-オクチルチオフェン）の代わりに、3-ヘキシルチオフェンの *regio regular* 量体を用い、支持体として、市販の PES（ポリエーテルスルホン）、PEI（ポリエーテルイミド）を各々用いた以外は同様にして、有機薄膜トランジスタ 1.0、1.1 を各々作製した。

【 0 0 8 9 】

移動度の評価は、有機薄膜トランジスタ 1 の評価と同様に行った。

得られた評価を表 1 に示す。

【 0 0 9 0 】

【表 1】

有機薄膜 トランジスタNo.	有機半導体	融点 (°C)	支持体	ガラス 転移点 (°C)	熱処理	移動度 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$	備考
1	(A)	187	PES	228	なし	2×10^{-3}	本発明
2	(A)	187	PES	228	あり	1×10^{-2}	本発明
3	(A)	187	PEI	219	あり	1×10^{-2}	本発明
4	(A)	187	DAC	200	あり	8×10^{-3}	本発明
5	(A)	187	PSF	190	あり	3×10^{-3}	本発明
6	(A)	187	ARTON	171	あり	1×10^{-4}	比較例
7	(B)	210	PES	228	あり	1×10^{-2}	本発明
8	(B)	210	PEI	216	あり	8×10^{-3}	本発明
9	(B)	210	DAC	200	あり	3×10^{-4}	比較例
10	(C)	225	PES	228	あり	5×10^{-3}	本発明
11	(C)	225	PEI	216	あり	2×10^{-4}	比較例

(A): ポリ(3-オクチルチオフェン)
 (B): ポリ(3-ヘプチルチオフェン)のregio regular体
 (C): 3-ヘキシルチオフェンのregio regular 8量体

【0091】

表1から、比較の有機薄膜トランジスタと比べて、本発明の有機薄膜トランジスタは、移動度が大きいことが明らかである。

【0092】

【発明の効果】

本発明により、キャリアの移動度が高く、また、汎用のプラスチック、透明な樹脂等を支持体として利用可能な有機薄膜トランジスタ及び有機薄膜トランジスタの製造方法を提供することができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の有機薄膜トランジスタの一態様を示す概略断面図である。

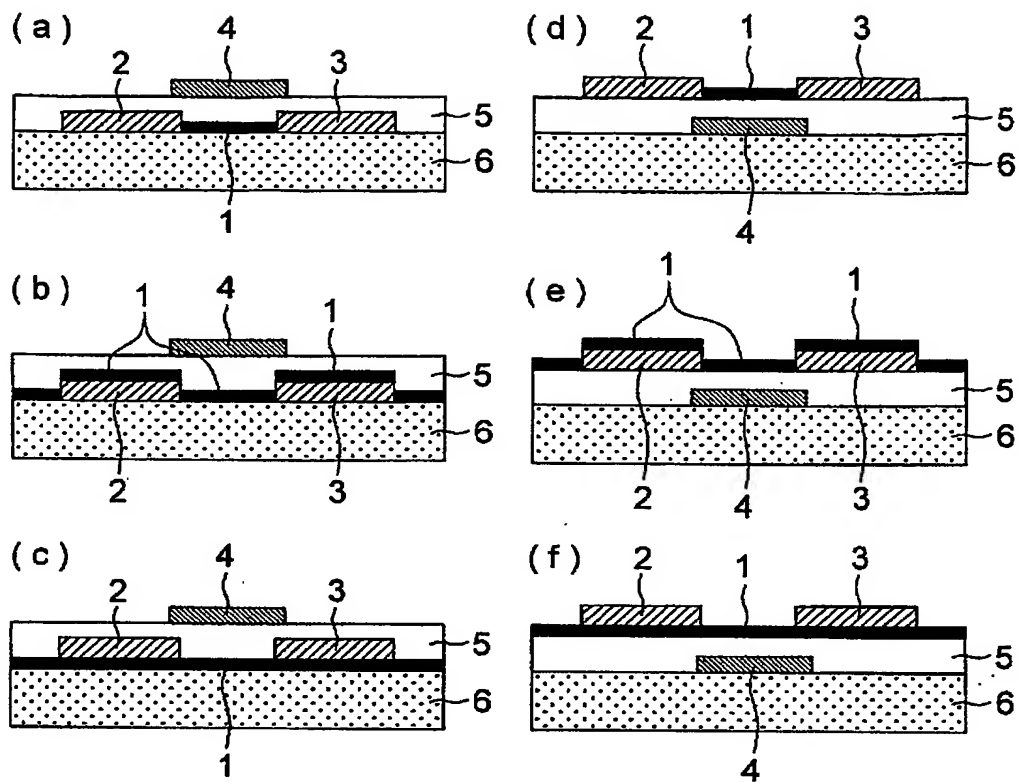
【符号の説明】

- 1 有機半導体層
- 2 ソース電極
- 3 ドレイン電極
- 4 ゲート電極
- 5 絶縁層
- 6 支持体

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 キャリアの移動度が高く、また、汎用のプラスチック、透明な樹脂等を支持体として利用可能な有機薄膜トランジスタ及び有機薄膜トランジスタの製造方法を提供する。

【解決手段】 支持体上に、少なくともゲート電極、絶縁層、ソース電極、ドレイン電極、有機半導体層を有する有機薄膜トランジスタにおいて、

該支持体が少なくとも1種の樹脂から構成され、該有機半導体層が少なくとも1種の有機半導体材料を含み、且つ、該有機半導体材料の少なくとも1つの相転移温度が、前記支持体を構成する少なくとも1種の前記樹脂のガラス転移点以下であることを特徴とする有機薄膜トランジスタ。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-259808
受付番号	50201327681
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成14年 9月 6日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 9月 5日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001270]

1. 変更年月日 1990年 8月14日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

氏 名 コニカ株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.